

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-34947

⑬ Int. Cl.⁴C 08 L 57/04
C 08 F 2/26
246/00

識別記号

庁内整理番号

7445-4J
7102-4J
7167-4J

⑭ 公開 昭和62年(1987)2月14日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 水分散型樹脂組成物

⑯ 特 願 昭60-175150

⑰ 出 願 昭60(1985)8月8日

⑱ 発 明 者 久 田 伸 夫 京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内
 ⑱ 発 明 者 沖 永 信 幸 京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内
 ⑱ 発 明 者 寺 田 容 子 京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内
 ⑲ 出 願 人 三洋化成工業株式会社 京都市東山区一橋野本町11番地の1

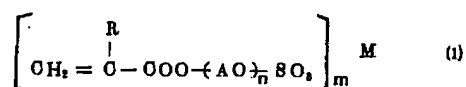
明 細 書

1. 発明の名称

水分散型樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

1. 一般式



(式中、Rは水素またはメチル基である。Aはアルキレン基である。nは2以上の整数である。Mは1価または2価の陽イオンである。mは1～2の整数であり、陽イオンMの原子価をあらわす。)で示される硫酸エステル(塩)(A)とこれと共重合し得る疎水性エチレン性不飽和単量体(B)および必要により親水性エチレン性不飽和単量体(C)との乳化重合物からなることを特徴とする接着剤およびコーティング剤に適した水分散型樹脂組成物。

2. 一般式(1)で示される(A)のn個のオキシアルキレン-(OA)-基中にオキシプロピレン基が2個以上存在する特許請求の範囲第1項記載の組成物。

3. (A)、(B)、および(C)の量が全単量体の合計重量に基づいて(A)が0.1～20%、(B)が60～99.9%、(C)が0～20%である特許請求の範囲第1項または第2項記載の組成物。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は接着剤およびコーティング剤として有用な水分散型樹脂組成物に関する。

〔従来の技術〕

乳化重合物すなわち重合体エマルションからなる水分散型樹脂組成物の乾燥塗膜の耐水性、接着性等の性能向上を目的としてエチレン性不飽和単量体の乳化重合時に重合性乳化剤たとえば(メタ)アリル基(アリル基および/またはメタアリル基を略記。以下同様の表現を用いる)含有スルホン酸塩(特開昭58-7468号公報)、スルホン酸塩基含有芳香族(メタ)アクリレート(特開昭57-198716号)などを用いる技術がある。

〔発明が解決しようとする問題点〕

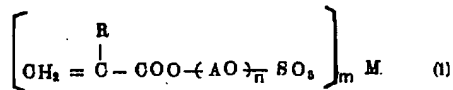
しかしながら(メタ)アリル基含有スルホン酸

塩、スルホン酸塩基含有芳香族(メタ)アクリレートなどを用いる場合には、重合体エマルジョンの乾燥塗膜の耐水性および接着性が十分ではないという問題点がある。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明者らは、乾燥塗膜がすぐれた耐水性および接着性を有し、接着剤、コーティング剤などとしての有用性を飛躍的に高めた水分散型樹脂組成物を開発すべく鋭意検討した結果、本発明に到達した。

本発明は一般式



(式中、Rは水素またはメチル基である。Aはアルキレン基である。nは2以上の整数である。Mは1価または2価の陽イオンである。mは1~2の整数であり、陽イオンMの原子価をあらわす)で示される硫酸エステル(塩)(A)とこれと共重合し得る疎水性エチレン性不飽和単量体(B)と必要に

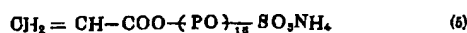
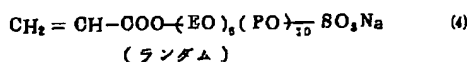
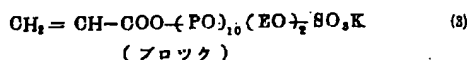
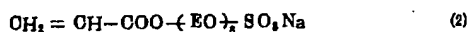
(3)

ルカリ土類金属(カルシウム、マグネシウムなど)、アンモニウム、有機アミンカチオン(アルカノールアミンカチオン、低級アルキルアミンカチオンなど)があげられる。これらのうち好ましいものは、アルカリ金属(とくにナトリウムおよびカリウム)およびアンモニウムである。

本発明に使用される硫酸エステル(塩)の具体例としては下式で示される化合物があげられる。

下式中EOは $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ を、POは $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ を示す。

(1) 硫酸エステル塩基含有アクリル酸ポリアルキレングリコールエステル



(2) 硫酸エステル塩基含有メタクリル酸ポリアルキレングリコールエステル

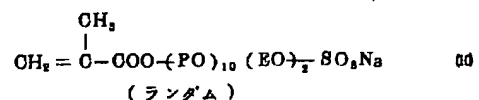
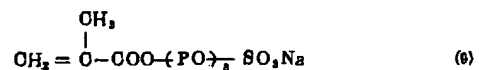
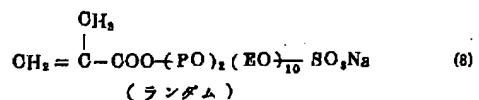
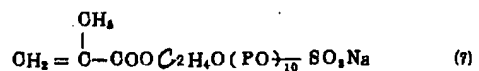
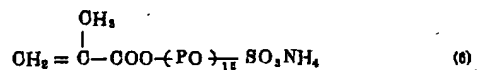
より親水性エチレン性不飽和単量体(C)との乳化重合物からなることを特徴とする接着剤およびコーティング剤に適した水分散型樹脂組成物である。

本発明に使用される一般式(1)で示される硫酸エステル(塩)(A)において、Aのアルキレン基としては炭素数2~4のアルキレン基、例えばエチレン基、プロピレン基およびブチレン基があげられる。これらのアルキレン基は酸素と共にオキシアルキレン基を形成し、n個の該オキシアルキレン基は同種のものでもよくまた異種のもの(ブロックまたはランダム)でもよい。好ましいものはオキシプロピレン基およびオキシエチレン基とオキシプロピレン基との併用基(ブロック、ランダム)であり、とくに好ましいものは、n個のオキシアルキレン $-(\text{OA})_n$ 基中にオキシプロピレン基が2個以上存在する基である。

nは2以上、好ましくは2~80、とくに好ましくは8~16の整数である。

Mの1価または2価の陽イオンとしては、水素、アルカリ金属(ナトリウム、カリウムなど)、ア

(4)



一般式(1)で示される硫酸エステル(塩)(A)は、たとえば(1)(メタ)アクリル酸にアルキレンオキシサイドを付加し、硫酸化剤により硫酸エステル、必要により塩にする方法、(2)ポリアルキレングリコールモノ硫酸エステル(塩)と(メタ)アクリル酸とをエステル化し、必要により塩にする方法などにより製造される。

(1)の方法において(メタ)アクリル酸にアルキ

(5)

(6)

レンオキシドを付加させる方法としては、(メタ)アクリル酸またはヒドロキシエチルもしくはヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートにアルキレンオキシドを付加する方法、(メタ)アクリル酸にポリアルキレングリコールを脱水縮合させる方法などがあげられる。また硫酸化剤としては、発煙硫酸、硫酸、クロル硫酸、スルファミン酸などがあげられる。また、塩にする方法としては、アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の水酸化物、アンモニア水、有機アミンなどで中和する方法があげられる。硫酸化剤としてスルファミン酸を使用した場合は、塩を形成しているのでこの操作は必要としない。

本発明に使用される疎水性エチレン性不飽和単量体(II)としては下記があげられる。

(a)ニトリル基含有単量体：

(メタ)アクリロニトリルなど

(b)不飽和カルボン酸[(メタ)アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸など]のエステル：

(7)

ル：

酸酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ジビニルフタレート、アリルアセテート、ジアリルフタレート、ジアリルマレエートなど

必要により用いられる親水性単量体(III)としては、下記が例示できる。

(g)不飽和カルボン酸またはその塩：

(メタ)アクリル酸、マレイン酸、フマル酸などおよびそれらの塩(アルカリ金属塩、アンモニウム塩など)

(h)不飽和カルボン酸のアミド：

(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミドなど

(i)その他

ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ポリオキシエチレングリコールモノまたはジ(メタ)アクリレート、ポリオキシエチレン低級アルキルエーテル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート

(9)

炭素数1~20のアルキル基(メチル、エチル、ブチル、2-エチルヘキシル基など)を有するアルキル(メタ)アクリレート；グリシジル(メタ)アクリレート；グリコール(エチレングリコール、1,4-ブタンジオール、ポリプロピレングリコールポリオキシプロピレンビスフェノールAなど)のジ(メタ)アクリレート；マレイン酸、フマル酸またはイタコン酸のジアルキルエステルまたは半エステルなど

(c)ハロゲン含有単量体：

塩化ビニル、塩化ビニリデン、クロロブレン、クロロステレンなど

(d)スチレン系単量体：

スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、ジビニルベンゼンなど

(e)脂肪族炭化水素単量体：

エチレン、プロピレン、ブタジエン、イソブレンなど

(f)ビニルエステルまたは(メタ)アリルエステ

(8)

など

(A)、(B)および(C)の重合量は全単量体の合計重量に基づいて(A)が0.1~20%、(B)が60~99.9%、(C)が0~20%、好ましくは(A)が0.5~10%、(B)が80~99.5%、(C)が0~10%である。(A)が0.1%未満の場合には本発明の組成物の貯蔵安定性が悪くなる。(A)が20%をこえれば本発明の組成物の乾燥塗膜の耐水性が低下する。(B)が60%未満では本発明の組成物の乾燥塗膜の耐水性が低下し、99.9%をこえれば本発明の組成物の貯蔵安定性が悪くなる。(C)が20%より多い場合本発明の組成物の乾燥塗膜の耐水性が不良となる。

本発明の組成物は硫酸エステル(塩)(A)を乳化剤として使用し、pH調整などを目的とした電解質また必要に応じて重合連鎖移動剤の存在下、各種の重合開始方法により疎水性エチレン性不飽和単量体(II)および必要により親水性不飽和単量体(III)を水系媒体中で乳化共重合することにより得られる。

pH調整などを目的とした電解質としては酸(

塩酸、リン酸、酢酸、コハク酸、ホウ酸、炭酸など）、その塩（炭酸水素ナトリウム、酢酸ナトリウム、塩化ナトリウム、トリポリリン酸ナトリウムなど）および塩基（アルカリ金属水酸化物（水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなど）、アンモニア水、アミンなど）があげられる。

重合調整剤としてはメルカプタン（第一ドデシルメルカプタン、第三ドデシルメルカプタン、第三アトラデシルメルカプタン、第三ヘキサデシルメルカプタンなど）、二硫化チウラム、二硫化キサントゲン、硫黄、セレン、置換ホスフィン、ハロゲン化物（四塩化炭素など）、アミン、シフの塩基、ニトロソ化合物などがあげられる。

重合開始方法としては電子線、 γ 線または紫外線の照射による方法、加熱による開始方法および開始剤を使用する方法などがあげられる。開始剤を使用する方法において、開始剤としては過硫酸塩（過硫酸アンモニウムなど）；パーオキシ化合物（ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、過酸化水素など）；アゾ系開始剤（アゾ

ビスイソブチロニトリルなど）；レドックス系開始剤（過硫酸塩、パーオキシ化合物などの酸化剤を亜硫酸塩、硫酸第1鉄、ロンガリット、L-アスコルビン酸などの還元剤と組みあわせたもの）などがあげられる。

水系媒体としては、水または水と水溶性有機溶剤（メタノール、イソプロパノール、アセトンなど）の混合溶剤があげられる。

重合方式としては、公知の重合方法により、バッチ式連続重合方式のいずれでも可能である。公知の重合方法としては一括仕込法、単量体添加法、単量体エマルジョン添加法などがあげられる。

上記の各種の重合方法において重合温度は、重合方法、共重合しようとする単量体の種類などにより異なるが、通常 $-5 \sim 150^{\circ}\text{C}$ であり、好ましくは $10 \sim 90^{\circ}\text{C}$ である。

上記の各種の重合方法において乳化重合安定化の目的で保護コロイド（部分ケン化ポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルセルロースなど）、共重合性を有さない通常の乳化剤（アニオン活性

00

剤（ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリル硫酸エステルナトリウム、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステルアンモニウムなど）および／または非イオン活性剤（ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリプロピレングリコールエチレンオキシド付加物など）を併用することもできるが、多量に使用することは本発明の目的に反するので好ましくない。

本発明の組成物には必要に応じて、消泡剤、粘度調整剤、造膜助剤、充填剤、顔料、染料、防腐剤、凍結安定剤、架橋剤、可塑剤、粘着剤、帯電防止剤などの添加剤を加えてもよい。

本発明の組成物は接着剤、コーティング剤などに適している。たとえば「エマルジョン・ラテックスハンドブック」〔昭和50年8月、大成社発行〕の第5編エマルジョン・ラテックスの加工（P565～908）に記載されているような種々の使い方がないし用途に供することができる。接着剤としては

02

「高分子ラテックス接着剤」〔1984年6月、高分子刊行会発行〕第Ⅶ章（液状接着剤およびその応用）、第Ⅷ章（コンタクト接着剤およびその応用）、第Ⅸ章（粘着剤およびその応用）、第Ⅹ章（LOM接着剤およびその応用）に記載されているような使い方がないし用途に供することができる。

〔実施例〕

以下実施例および比較例により本発明をさらに説明するが本発明はこれらの実施例および比較例に限定されるものではない。

実施例1

攪拌機、滴下ロータ、窒素導入口、温度計、および還流冷却器を備えた反応容器にイオン交換水117.5g、炭酸水素ナトリウム0.08g、過硫酸アンモニウム0.16g、スチレン22g、ブチルアクリレート18gおよび式(9)の硫酸エステル塩1.6gを仕込み攪拌乳化し、窒素置換後攪拌下 75°C で80分間重合した。ひきつづきイオン交換水184.5g、式(9)の硫酸エステル塩5.6g、炭酸水素ナトリウム0.28g、過硫酸アンモニウム0.56g、スチレン77gおよびブ

03

04

チルアクリレート 68 g からなる乳化液を滴下ロートより 2 時間にわたり滴下し、攪拌下 80℃ で重合を行ないさらに過硫酸アンモニウム 1 g 水溶液 18 g を追加後 85℃ に昇温し 2 時間重合を行ない、濃度 41 重量%、粘度 15 cps の重合体エマルジョン（本発明の組成物）を得た。

実施例 2

攪拌機、滴下ロート、窒素導入口、温度計および還流冷却器を備えた反応容器にイオン交換水 117.5 g、過硫酸カリウム 0.16 g、メチルメタクリレート 20 g、ブチルアクリレート 20 g および式 (6) の硫酸エステル塩 1.6 g を仕込み攪拌乳化し、窒素置換後 75℃ で 30 分間重合した。ひきつづきイオン交換水 184.5 g、式 (6) の硫酸エステル塩 5.6 g、過硫酸カリウム 0.56 g、メチルメタクリレート 68 g、ブチルアクリレート 68 g およびアクリル酸 2 g からなる乳化液を滴下ロートより 2 時間にわたり滴下し、攪拌下 80℃ で重合を行ないさらに過硫酸カリウム 1 g 水溶液 18 g を追加後 85℃ に昇温し 2 時間重合を行ない、濃度 41 重量% 粘度 10 cps の重合

00

比較例 2

実施例 1 において乳化剤として用いた硫酸エステル塩のかわりに同重量のアクリロイルオキシノニルベンゼンスルホン酸ナトリウムを使用し、実施例 1 の方法に従って乳化重合を行ない、濃度 40 重量% 粘度 15 cps の重合体エマルジョンを得た。

比較例 3

実施例 2 において乳化剤として用いた硫酸エステル塩のかわりに同重量のドデシルメタリルスルホコハク酸アンモニウムを使用し、実施例 2 の方法に従って乳化重合を行ない、濃度 40% 粘度 85 cps の重合体エマルジョンを得た。

比較例 4

実施例 2 において乳化剤として用いた硫酸エステル塩のかわりに同重量のメタアクリロイルオキシノニルベンゼンスルホン酸ナトリウムを使用し実施例 2 の方法に従って乳化重合を行ない、濃度 40% 粘度 15 cps の重合体エマルジョンを得た。

試験例 1

実施例 1 ~ 8 の本発明の組成物および比較例 1

体エマルジョン（本発明の組成物）を得た。

実施例 5

攪拌機、滴下ロート、窒素導入口、温度計および還流冷却器を備えた反応容器にイオン交換水 117.5 g、過硫酸カリウム 0.16 g、酢酸ビニル 20 g、ブチルメタクリレート 20 g および式 (6) の硫酸エステル塩 1.6 g を仕込み攪拌乳化し、窒素置換後 75℃ で 30 分間重合した。ひきつづきイオン交換水 184.5 g、式 (6) の硫酸エステル塩 5.6 g、過硫酸カリウム 0.56 g、酢酸ビニル 68 g、ブチルメタアクリレート 68 g およびメタアクリル酸 4 g からなる乳化液を滴下ロートより 2 時間にわたり滴下し、攪拌下 75℃ で重合を行ない、濃度 41 重量% 粘度 15 cps の重合体エマルジョン（本発明の組成物）を得た。

比較例 1

実施例 1 において乳化剤として用いた硫酸エステル塩のかわりに同重量のドデシルアリルスルホコハク酸ナトリウムを使用し、実施例 1 の方法に従って乳化重合を行ない、濃度 41 重量% 粘度 85 cps の重合体エマルジョンを得た。

00

～ 4 の重合体エマルジョンをガラス板上に乾燥フィルム厚さが 0.2 mm になるように塗布し 25℃ で 24 時間次いで 60℃ で 5 時間乾燥して、ガラス板上に樹脂フィルムを形成した。

この樹脂フィルムを形成したガラス板およびガラス板から剥離した樹脂フィルムを用いて下記の方法により耐水性試験、接着性試験、耐屈曲性試験、耐水強度試験および耐水接着性試験を行なった。試験結果を表 1 に示す。

耐水性試験：樹脂フィルムを形成したガラス板を水中に 120 時間浸漬し樹脂フィルムを観察した。

○…樹脂フィルムは透明のままで白濁しない。

△…樹脂フィルムはやや白濁しているが 8 ポイントのひらがな活字が透視できる。

×…樹脂フィルムは白濁しており 8 ポイントのひらがな活字が透視できない。

接着性試験：ガラス板とフィルム間の接着力を引張り強度試験機を用いた 180°剥離強度測定値で示した。

00

00

耐屈曲性試験：フィルム of 180° 屈曲による破壊までに要する屈曲回数を測定した。

耐水強度試験：水中に48時間浸漬後のフィルムの引張り破断強度を浸漬前のフィルムの引張り破断強度と比較した。

○…フィルムの水中浸漬による強度低下が5%未満のもの

△…フィルムの水中浸漬による強度低下が5%以上50%未満のもの

×…フィルムの水中浸漬による強度低下が50%以上のもの

耐水接着性試験：樹脂フィルムを形成したガラス板を240時間水中に浸漬しうき、はがれの有無を観察した

○…うき、はがれなし

△…一部うき、はがれあり

×…全面はがれあり

04

表 ー 1

	実 施 例			比 較 例			
	1	2	3	1	2	3	4
耐 水 性	○	○	○	△	△	×	△
接着性 (g/cm)	800	1500	1800	50	100	250	200
耐屈曲性(回)	1000以上	1000以上	1000以上	1000以上	2	1000以上	3
耐 水 強 度	○	○	○	△	×	△	×
耐水接着性	○	○	○	×	△	△	△

〔 発 明 の 効 果 〕

本発明の組成物は従来の重合体エマルジョンにくらべて、重合体エマルジョンの乾膜塗膜の耐水性および接着性が極めて向上したものである。また、乾燥塗膜の耐屈曲性が高く、耐水強度が高い。さらに本発明の組成物は泡立ちも少ない他乾燥塗膜の帯電防止性が向上するという効果がある。

特許出願人 三洋化成工業株式会社



20